

Japanese Patent Registration No. 2701453

Registration Date: October 3, 1997

Application No.: 1-125674

Application Date: May 18, 1989

Applicant: TOYOBO CO LTD

[TITLE OF THE INVENTION]

PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

Problem to be Solved:

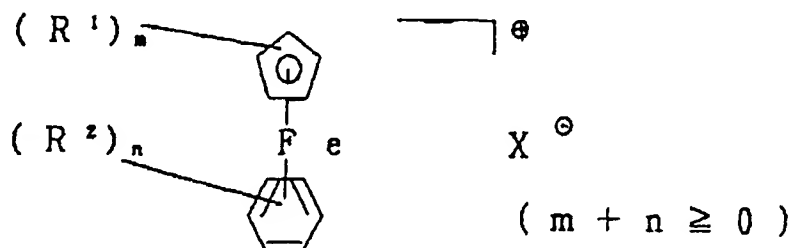
The present invention provides a highly-sensitive photo-initiator which enables improvement of the sensitivity of a photopolymerizable composition with respect to visible light.

Solution:

What is claimed is:

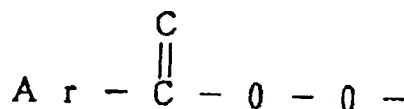
1. A photopolymerizable composition comprising:
  - (a) at least one ethylenically unsaturated compound which is not a gas at ambient temperature,
  - (b) at least one compound selected from the group consisting of an iron allene complex represented by Formula (Ia), an organic peroxide having a group represented by Formula (Ib) and a 2,4,6-substituted triazine compound represented by Formula (Ic), and,

(c) a p-aminophenyl unsaturated ketone compound represented by Formula (IIa) or (IIb) or (IIc):



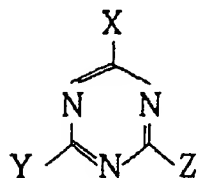
(Formula Ia)

in which  $R^1$  and  $R^2$  are same or different and  $R^2$  may form a fused polycyclic compound with a benzene ring; X is  $BF_4$ ,  $PF_6$ ,  $AsF_6$ ,  $SbF_6$ ,  $FeCl_4$ ,  $SnCl_6$ ,  $SbCl_6$  and  $BiCl_6$ :



(Formula Ib)

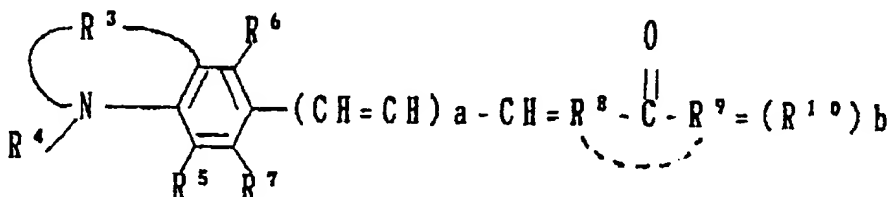
in which Ar is a phenyl group or a phenyl group substituted with at least one of an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, an alkoxy group having 1 to 4 carbon atoms, a phenyl group, an amino group, a carbonyl group and a halogen atom:



(Formula Ic)

in which X, Y and Z are same or different and each is an alkyl group, a substituted alkyl group, an aryl

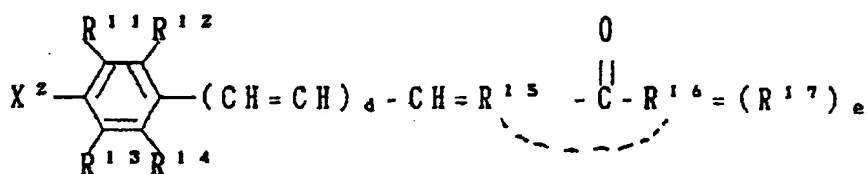
group, a substituted aryl group or an aralkyl group, provided that at least one of the three is a mono-, di- or trihalogen-substituted methyl group:



(Formula IIa)

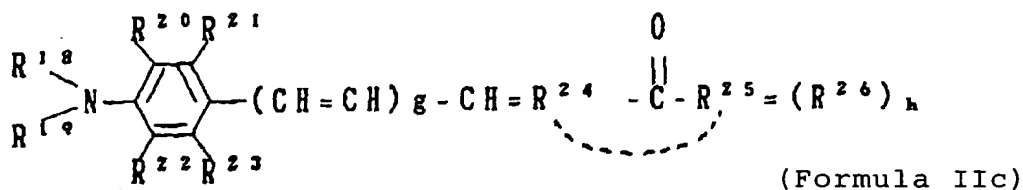
in which each of a and b is 0 or 1,  $R^3$  is  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-$  or  $-OCH_2CH_2-$ ;  $R^4$  is a hydrogen atom, a substituted or unsubstituted alkyl group having 1 to 10 carbon atoms or a substituted or unsubstituted alkylene group having 1 to 10 carbon atoms;  $R^5$  is a hydrogen atom, a substituted or unsubstituted alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, a substituted or unsubstituted alkyloxy group having 1 to 10 carbon atoms, a substituted or unsubstituted alkylene group having 1 to 10 carbon atoms, a substituted or unsubstituted oxyalkylene group having 1 to 10 carbon atoms;  $R^4$  and  $R^5$  may be taken together to form a ring;  $R^6$  and  $R^7$  are independent of each other and each is a hydrogen atom or any substituent;  $R^8$  is a methylidyne group or an alkylene-iridine group having 1 to 5 carbon atoms which can be bound to  $R^9$  together with a carbonyl group to form a ring,  $R^9$  is a carbon atom, a substituted or

unsubstituted phenyl group or a group being taken together with  $R^8$  and a carbonyl group to form indanone or tetralone,  $R^{10}$  is  $=CH(CH=CH)_c-X^1$  wherein  $c$  is 0 or 1 and  $X^1$  is a substituted or unsubstituted phenyl group:



(Formula IIb)

in which each of  $d$  and  $e$  is 0 or 1,  $X^2$  is a nitrogen-containing heterocyclic group and may also be taken together with a benzene ring to form a heterocycle;  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  and  $R^{14}$  are independent of one another and each is a hydrogen atom or any substituent;  $R^{15}$  is a methylidyne group or an alkylene-iridine group having 1 to 5 carbon atoms which can be bound to  $R^{16}$  together with a carbonyl group to form a ring,  $R^{16}$  is a carbon atom, a substituted or unsubstituted phenyl group or a group being taken together with  $R^{15}$  and a carbonyl group to form indanone or tetralone,  $R^{17}$  is  $=CH(CH=CH)_f-X^3$  wherein  $f$  is 0 or 1 and  $X^3$  is a substituted or unsubstituted phenyl group:



in which each of g and h is 0 or 1, R<sup>20</sup> is selected from the group consisting of an amino group, an N-alkylamino group, an N,N-dialkylamino group, a hydroxyl group, an alkyloxy group, an alkyl group, an aryl group, a methycapto group and an alkylthio group; R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> and R<sup>23</sup> are independent of one another and each is a hydrogen atom or any substituent; R<sup>24</sup> is a methyldidyne group or an alkylene-iridine group having 1 to 5 carbon atoms which can be bound to R<sup>25</sup> together with a carbonyl group to form a ring, R<sup>25</sup> is a carbon atom, a substituted or unsubstituted phenyl group or a group being taken together with R<sup>24</sup> and a carbonyl group to form indanone or tetralone, R<sup>26</sup> is =CH(CH=CH)<sub>i</sub>-X<sup>4</sup> wherein i is 0 or 1 and X<sup>4</sup> is a substituted or unsubstituted phenyl group.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2701453号

(45) 発行日 平成10年(1998) 1月21日

(24) 登録日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F	2/50		C 0 8 F	2/50
G 0 3 F	7/028		G 0 3 F	7/028

請求項の数1 (全 9 頁)

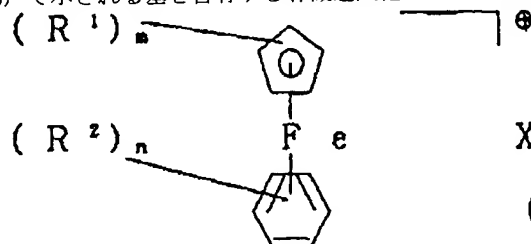
(21) 出願番号	特願平1-125674	(73) 特許権者	999999999 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成1年(1989) 5月18日	(72) 発明者	山下 克浩 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋 紡績株式会社総合研究所内
(65) 公開番号	特開平2-305806	(72) 発明者	今橋 聡 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋 紡績株式会社総合研究所内
(43) 公開日	平成2年(1990)12月19日	審査官	杉原 進
		(56) 参考文献	特開 平2-274701 (J P, A) 特開 平1-205153 (J P, A) 特開 平2-113250 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

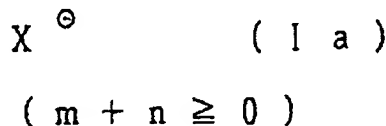
【請求項1】 (a) 少なくとも一種の常温で非ガス状のエチレン性不飽和化合物

(b) 下記一般式 (I a) で示される鉄アレニ錯体、  
下記一般式 (I b) で示される基を含有する有機過酸化

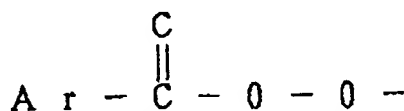


(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同じか又は異なる基であり、R<sup>2</sup>はベンゼン環と縮合多環化合物を形成していてもよい。XはB

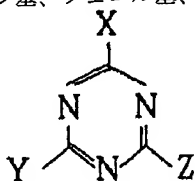
物、下記一般式 (I c) で示される2,4,6-置換トリアジン化合物より選ばれた少なくとも一種の化合物および  
(c) 下記一般式 (II a) または (II b) または (II c) で示されるp-アミノフェニル不飽和ケトン化合物を含有することを特徴とする光重合性組成物。



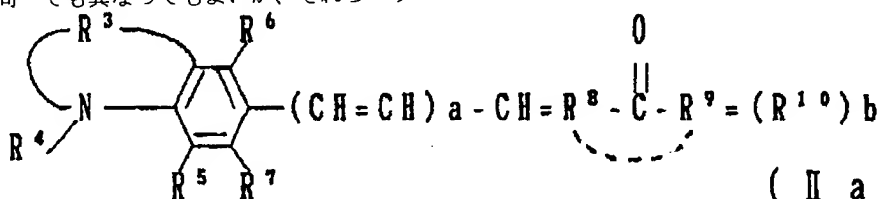
F<sub>4</sub>、PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub>、FeCl<sub>4</sub>、SnCl<sub>6</sub>、SbCl<sub>6</sub>、BiCl<sub>6</sub>を示す。)



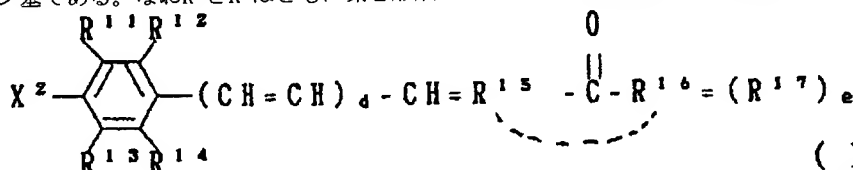
(式中Arはフェニル基または炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、フェニル基、アミノ



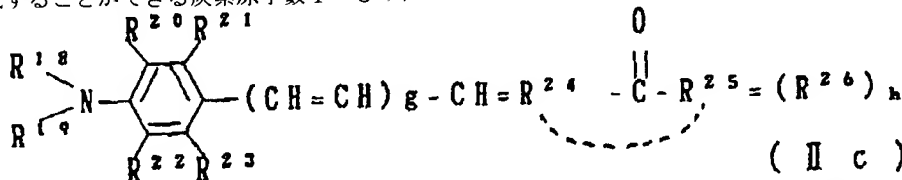
(式中X、YおよびZはそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基を表わし、互いに同一でも異なってもよいが、それらのう



(式中a、bはそれぞれ0または1であり、R<sup>3</sup>は-CH<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、または-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-である。R<sup>4</sup>は、水素原子、炭素数1～10の置換または無置換アルキル基、または、炭素数1～10の置換または無置換アルキレン基である。R<sup>5</sup>は、水素原子、炭素数1～10の置換または無置換アルキル基、炭素数1～10の置換または無置換アルキルオキシ基、炭素数1～10の置換、または無置換アルキレン基、炭素数1～10の置換または無置換オキシアルキレン基である。なおR<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>はともに環を形成



(式中d、eはそれぞれ0または1であり、X<sup>2</sup>は窒素原子を含有する複素環基であり、ベンゼン環とともに複素環を形成していてもよい。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は、それぞれ独立に水素原子または任意の置換基である。R<sup>15</sup>はメチリジン基またはR<sup>16</sup>と結合してカルボニル基とともに環を形成することができる炭素原子数1～5のアル



(式中g、hはそれぞれ0または1であり、R<sup>20</sup>はアミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、ヒドロキシル基、アルキルオキシ基、アルキル基、アリール基、メチカプト基、アルキルチオ基より選ばれる。R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>は、それぞれ独立に水素原子または任意の置換基である。R<sup>24</sup>はメチリジン基ま

(I b)

基、カルボニル基、ハロゲン原子のうち一種以上で置換されたフェニル基を示す。)

(I c)

ちの少なくとも1つは、モノー、ジー、又はトリハロゲン置換メチル基を示す。)

(II a)

していてもよい。R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、それぞれ独立に、水素原子または任意の置換基である。R<sup>8</sup>はメチリジン基またはR<sup>9</sup>と結合してカルボニル基とともに環を形成することができる炭素原子数1～5のアルキレン-イリジン基、R<sup>9</sup>は炭素原子、置換または非置換フェニル基、もしくはR<sup>8</sup>とカルボニル基とともにインダノンまたはテトラロンを形成する基、

R<sup>10</sup>は=CH(CH=CH)c-X<sup>1</sup>但しcは0または1であり、X<sup>1</sup>は置換または無置換フェニル基である。)

(II b)

ルキレン-イリジン基、R<sup>16</sup>は炭素原子、置換または非置換フェニル基、もしくはR<sup>15</sup>とカルボニル基とともにインダノンまたはテトラロンを形成する基、

R<sup>17</sup>は=CH(CH=CH)f-X<sup>3</sup>但しfは0または1であり、X<sup>3</sup>は置換または無置換フェニル基である。)

(II c)

たはR<sup>25</sup>と結合してカルボニル基とともに環を形成することができる炭素原子数1～5のアルキレン-イリジン基、R<sup>25</sup>は炭素原子、置換または非置換フェニル基、もしくはR<sup>24</sup>とカルボニル基とともにインダノンまたはテトラロンを形成する基、R<sup>26</sup>は=CH(CH=CH)i-X<sup>4</sup>但しiは0または1であり、X<sup>4</sup>は置換または無置換フェ

ニル基である。)

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は可視光の領域にまで感度を有する新規な光重合性組成物に関する。

(従来の技術)

光重合性組成物は多数の用途に広く利用されており、例えば印刷、複写、レジスト形成その他に商業的に利用されている。

これらの組成物は一般にエチレン性不飽和化合物またはその他のタイプの重合性化合物、光開始剤または光開始剤系そして好ましくは溶媒可溶性または水性またはアルカリ可溶性有機重合体結合剤化合物を含有している。ところが、これらの多くの既知の有用な光重合性組成物は、使用されている開始剤がスペクトルの紫外外部領域以外では活性化されないものが多いため、その応用範囲が限定されているのが現状である。

また光源として紫外線でなく可視光線を用いたり、アルゴンイオンレーザーなどの可視部領域に大きな発振強度を有するレーザーで走査露光することが画像形成技術として要求されている。そのために可視光線に対して高い感度を有する光重合性材料が要望され、可視光に対して高感度な光開始剤の開発が望まれている。

そこで高感度を有する光開始剤として、特開昭54-155292号公報にはヘキサアリールビスイミダゾールを含む系、特開昭58-15503号公報には活性ハロゲン化合物と

3-ケト置換クマリン化合物の系、特開昭56-4604号公報には3-ケト置換クマリンとN-フェニルグリシンの系、特開昭61-97650号公報には3-置換クマリンとキナゾリノン誘導体との組合せ、特開昭61-123603号公報にはヘキサアリールビスイミダゾールと3-ケト置換クマリンとの組合せの光開始剤系が開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら前記の光開始剤系では感度が不十分であり、より低出力のレーザーで高速度で走査露光するためには、さらに高感度な光開始剤を見出すことが必要である。

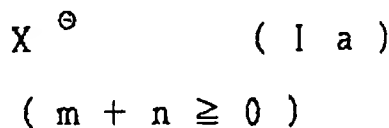
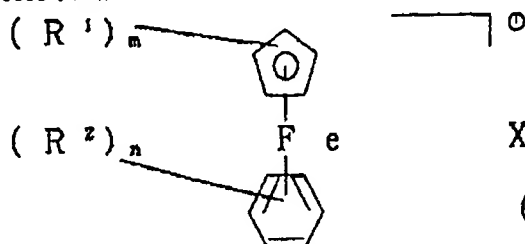
(課題を解決するための手段)

本発明者は以上の課題を解決すべく、つまり、光重合性組成物の可視光に対する感度を向上させる目的で、光開始剤系について鋭意、研究、努力した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわ本発明は

(a) 少なくとも一種の常温で非ガス状のエチレン性不飽和化合物、

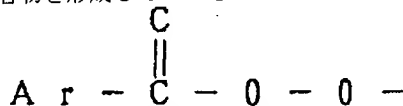
(b) 下記一般式 (I a) で示される鉄アレン錯体、下記一般式 (I b) で示される基を含有する有機過酸化化合物、下記一般式 (I c) で示される2,4,6-置換トリアジン化合物より選ばれた少なくとも一種の化合物および

(c) 下記一般式 (II a) または (II b) または (II c) で示されるp-アミノフェニル不飽和ケトン化合物を含有することを特徴とする光重合性組成物である。



(式中R¹、R²は同じか又は異なる基であり、R²はベンゼン環と縮合多環化合物を形成していてもよい。XはB

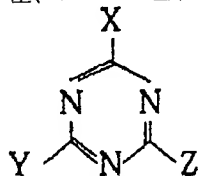
F₄、PF₆、AsF₆、SbF₆、FeCl₄、SnCl₆、SbCl₆、BiCl₆を示す。)



(式中Arはフェニル基または炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、フェニル基、アミノ



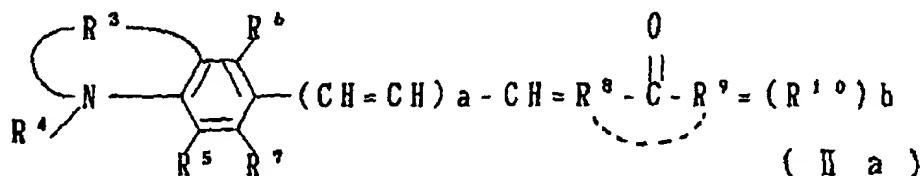
基、カルボニル基、ハロゲン原子のうち一種以上で置換されたフェニル基を示す。)



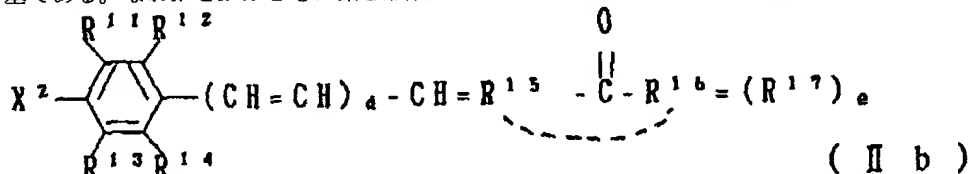
(式中X、YおよびZはそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラール基をあらわし、互いに同一でも異なってもよいが、それらの

うちの少なくとも1つは、モノー、ジー、又はトリハロゲン置換メチル基を示す。)



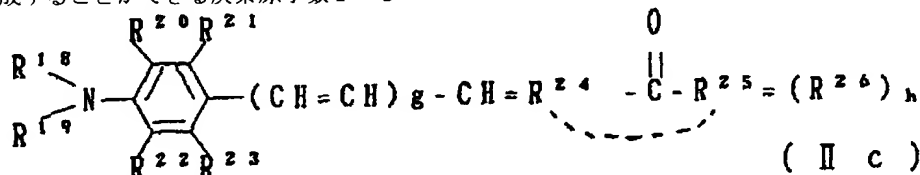


(式中 a, b はそれぞれ 0 または 1 であり、 $\text{R}^3$  は  $-\text{CH}_2\text{C}$   
 $\text{H}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、または  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$  である。 $\text{R}^4$   
 は、水素原子、炭素数 1~10 の置換または無置換アル  
 キル基、または、炭素数 1~10 の置換または無置換アル  
 キレン基である。 $\text{R}^5$  は、水素原子、炭素数 1~10 の置換  
 または無置換アルキル基、炭素数 1~10 の置換または無  
 置換アルキルオキシ基、炭素数 1~10 の置換または無置  
 換アルキレン基、炭素数 1~10 の置換または無置換オキ  
 シアルキレン基である。なお  $\text{R}^4$  と  $\text{R}^5$  はともに環を形成し



(式中 d, e はそれぞれ 0 または 1 であり、 $\text{X}^2$  は窒素原子  
 を含有する複素環基であり、ベンゼン環とともに複素環  
 を形成していてもよい。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$  は、それぞ  
 れ独立に水素原子または任意の置換基である。

$\text{R}^{15}$  はメチリジン基または  $\text{R}^{16}$  と結合してカルボニル基  
 とともに環を形成することができる炭素原子数 1~5 の



(式中 g, h はそれぞれ 0 または 1 であり、 $\text{R}^{20}$  はアミノ  
 基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ  
 基、ヒドロキシル基、アルキルオキシ基、アルキル基、  
 アリール基、メチカプト基、アルキルチオ基より選ばれ  
 る。 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$  は、それぞれ独立に水素  
 原子または任意の置換基である。 $\text{R}^{24}$  はメチリジン基ま  
 たは  $\text{R}^{25}$  と結合してカルボニル基とともに環を形成する  
 ことができる炭素原子数 1~5 のアルキレン-イリジン  
 基、 $\text{R}^{25}$  は炭素原子、置換または非置換フェニル基、も  
 しくは  $\text{R}^{24}$  とカルボニル基とともにインダノンまたはテ  
 トラロンを形成する基、 $\text{R}^{26}$  は  $=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_i - \text{X}^4$  但  
 し i は 0 または 1 であり、 $\text{X}^4$  は置換または無置換フェ  
 ニル基である。)

本発明において使用されるエチレン性不飽和化合物  
 は、遊離ラジカルで開始される連鎖成長付加反応に適し  
 た単量体であり、例えば、ペンタエリスリットリアク  
 リレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ト  
 リエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレング  
 リコールジメタクリレート、テトラエチレングリコール  
 ジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリ

レートでもよい。

$\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  は、それぞれ独立に、水素原子または任意  
 の置換基である。 $\text{R}^8$  はメチリジン基または  $\text{R}^9$  と結合して  
 カルボニル基とともに環を形成することができる炭素原  
 子数 1~5 のアルキレン-イリジン基、 $\text{R}^9$  は炭素原子、  
 置換または非置換フェニル基、もしくは  $\text{R}^8$  とカルボニ  
 ル基とともにインダノンまたはテトラロンを形成する基、  
 $\text{R}^{10}$  は  $=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_c - \text{X}^1$  但し c は 0 または 1 であ  
 り、 $\text{X}^1$  は置換または無置換フェニル基である。)

アルキレン-イリジン基、 $\text{R}^{16}$  は炭素原子、置換または  
 非置換フェニル基、もしくは  $\text{R}^{15}$  とカルボニル基とも  
 にインダノンまたはテトラロンを形成する基、

$\text{R}^{17}$  は  $=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_f - \text{X}^3$  但し f は 0 または 1 であ  
 り、 $\text{X}^3$  は置換または無置換フェニル基である。)

レート、トリメチロールプロパントリメタクリレートな  
 どが挙げられる。

第 2 の成分 (b) で前記一般式 (I a) で表わされる  
 鉄アレン錯体は、Chemiker-Zeitung, 108 (11) 345~35  
 4 (1984) に数多くの化合物が記載されている。

前記一般式 (I a) において  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  のアルキ  
 ル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  のアルケニル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  のアルキニ  
 ル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  のアルコキシ基、シアノ基、アルキルチ  
 オ基、フェノキシ基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$  のモノカルボン酸およびエ  
 ステルおよびアミド、フェニル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$  のアルカノイ  
 ル基、アンモニウム塩、ピリジニウム基、ニトロ基、アル  
 キルスルフィニル基、アルキルスルフォニル基、スル  
 ファモイル基より選ばれる。

クメン) ( $\eta^5$ -クロルシクロペンタジエニル) 鉄 (I)  
 I) テトラフルオロボレート、( $\eta^6$ -ベンゼン) ( $\eta^5$ -  
 $\eta^5$ -カルボエトキシシクロヘキサジエニル) 鉄 (II) ヘ  
 キサフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -ベンゼン) ( $\eta^5$ -  
 $-1,3$ -ジクロルシクロヘキサジエニル) 鉄 (II) ヘキ  
 サフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -シアノベンゼン)

( $\eta^5$ -シクロヘキサジエニル) 鉄 (II) ヘキサフル

ロホスフェート、( $\eta^6$ -アセトフェノン) ( $\eta^5$ -シクロヘキサジエニル) 鉄 (II) ヘキサフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -メチルベンゾエート) ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) ヘキサフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -ベンゼンスルホンアミド) ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) テトラフルオロボレート、( $\eta^6$ -ベンアミド) ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) 鉄 (I) ヘキサフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -シアノベンゼン) ( $\eta^5$ -シアノシクロペンタジエニル) 鉄 (II) ヘキサフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -クロルナフタレン) ( $\eta^5$ -シクロペン

具体的には ( $\eta^6$ -ベンゼン) ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) ヘキサフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -トルエン) ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) 鉄 (I) ヘキサフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -クメン)

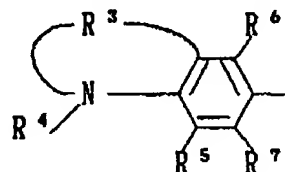
( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) ヘキサフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -ベンゼン) ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) ヘキサフルオロアルセネート、( $\eta^6$ -ベンゼン) ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) テトラフルオロボレート、( $\eta^6$ -ナフタレン) ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) ヘキサフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -アントラセン) ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) ヘキサフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -ピレン) ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) ヘキサフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -ベンゼン) ( $\eta^5$ -シアノシクロペンタジエニル) 鉄 (II) ヘキサフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -トルエン) ( $\eta^5$ -アセチルシクロペンタジエニル) 鉄 (II) ヘキサフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -タジエニル) 鉄 (II) ヘキサフルオロホスフェート、( $\eta^6$ -アントラセン) ( $\eta^5$ -シアノシクロペンタジエニル) 鉄 (II) ヘキサフルオロホスフェートなどがあげられる。これらの化合物は、Dokl. Akad. Nauk SSSR 149 615 (1963) に記載された方法により合成できる。

第2の成分 (b) で前記一般式 (I b) であらわされる有機過酸化物としては、特開昭59-189340号公報および特開昭60-76503号公報に開示されている。具体的にはベンゾイルパーオキシド、ジ (t-ブチルペルオキシ) イソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ (ベンゾイルペルオキシ) ヘキサン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス (t-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、3,3', 4,4'-テトラ (t-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3,3', 4,4'-テトラ (t-ブチルアミルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3,3', 4,4'-テトラ (t-オクチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノンなどがある。

第2の成分 (c) で前記一般式 (I c) で表わされる2,4,6-置換トリアジン化合物としてはBulletin of chemical Society of Japan, 42, 2924 (1969) や、英国特許1388492号、特開昭53-133428号公報などに数多くの

化合物が記載されている。具体的には、2,4,6-ドリズ (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2- (p-クロロフェニル) -4,6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2- (p-メトキシフェニル) -4,6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2- (p-メトキシスチリル) -4-アミノ-6-トリクロロメチル-S-トリアジン、2- (4-メトキシ-ナフト-1-イル) -4,6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス (トリブロメチル) -S-トリアジン、2,4,6-トリズ (ジブロメチル) -S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロメチル-S-トリアジン、などが挙げられる。

第3の成分 (c) は、前記一般式 (II a)、(II b) または (II c) で表わされるP-アミノフェニル不飽和ケトン化合物であり、一般式 (II a) の



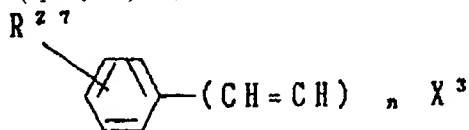
は

6- (1-エチル-1,2,3,4-テトルヒドロキノリル) 基、6- (1-メチル-1,2,3,4-テトルヒドロキノリル) 基、9-ユロリジル基など一般式 (II a) で示される化合物であるの具体例としては、2,5-ビス (6- (1-エチル-1,2,3,4-テトルヒドロキノリル) メチリデン) シクロペンタノン、2,6-ビス (6- (1-エチル-1,2,3,4-テトルヒドロキノリル) メチリデン) シクロヘキサノン、2,5-ビス (9-ユロリジルメチリデン) シクロペンタノン、2,6-ビス (9-ユロリジルメチリデン) シクロヘキサノン、2- (4-ジエチルアミノベンジリデン) -5- (6- (1-エチル-1,2,3,4-テトルヒドロキノリル) ) メチリデン) シクロペンタノン、2- (4-ジエチルアミノベンジリデン) -5- (6- (9-ユロリジルメチリデン) ) シクロヘキサノンなどが挙げられる。

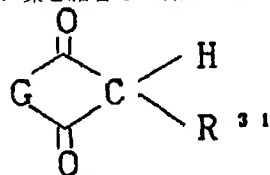
一般式 (II b) 中の $X^2$ は1-ピロリジル基、1-ピペリジル基、9-カルバゾリル基であり、一般式 (II b) で示される化合物の具体例としては、2,5-ビス (4- (1-トピロリジル) ベンジリデン) シクロペンタノン、2,6-ビス (4- (1-ピロリジル) ベンジリデン) シクロヘキサノン、2,5-ビス (4- (9-ピペリジル) ベンジリデン) シクロペンタノン、2,6-ビス (4- (9-ピペリジル) ベンジリデン) シクロヘキサノン、2- (4-ジエチルアミノベンジリデン) -5- (4- (1-ピロリジル) ベンジリデン) シクロペンタノン、2- (4-ジエチルアミノベンジリデン) -6- (4- (1-ピロリジル) ベンジリデン) シクロヘキサ

ノンなどが挙げられる。

一般式 (II c) で示される化合物の具体例としては、2,5-ビス (4-ジエチルアミノ-3-メトキシ) シクロヘキサノン、2,6-ビス (4-ジエチルアミノ-3-メトキシ) シクロペンタノン、2- (4-ジエチルアミノ) -5- (4-ジエチルアミノ-3-メトキシ) シク



(式中 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ は同じか又は異なる基であり、 $R^{27}$ はベンゼン環と縮合多環化合物を形成していてもよく、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ はベンゼン環と結合して環を形成することでも



(式中 $R^{31}$ は水素または置換または非置換のアルキルまたはアラルキル基であり、Gは二価の有機基である。)

前記一般式 (III) で表わされる化合物としては、N-フェニルグリシン、N- (p-メチルフェニル) グリシン、N- (p-メトキシフェニル) グリシン、N- (p-シアノフェニル) グリシン、N- (p-クロロフェニル) グリシン、N- (m-シアノフェニル) グリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、インドール酢酸、N-メチルインドール酢酸、6-シアノインドール酢酸などが挙げられる。

前記一般式 (IV) で表わされる環状ジケトン化合物としては、不安定な水素原子を有する活性メチレン基のある環状β-ジカルボニル化合物である。式中 $R^7$ は水素、アルキル、置換アルキル、またはアラルキルであり、Gは二価の有機基で基の側中にヘテロ原子を含有していてもよくまた場合により炭素又はヘテロ原子の一方またはその両者が置換基を有していてもよいものである。前記においてアルキル基は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルであり、置換アルキルとして、例えばヒドロキシルアルキル、シアノアルキル、ハロアルキル、アルコキシアルキレン、アルキレンチオエーテル、アリールオキシアルキレンなどが挙げられる。アラルキル基のアリール部分は6~10個の炭素原子を含有し得る。前記二価の有機基Gは環を完成させるものである。この部分はヘテロ原子、例えば窒素、酸素および硫黄を含有し得る。これらの化合物の具体例として、5,5-ジメチル-1,3-シクロヘキサジオン、2-メチル-1,3-シクロヘキサジオン、2-メチル-1,3-シクロペンタンジオン、2,4-ジエチル-1,3-シクロブタンジオン、2-メチル-1,3-シクロブタンジオン、5-メチル-2-チオバルビツール酸、バルビツール酸、3-エチルテロン酸、2,4-ジメチル-

ロヘキサノン、2- (4-ジエチルアミノ) -6- (4-ジエチルアミノ) -3-メトキシ) シクロペンタノンなどが挙げられる。

本発明組成物中には、下記一般式 (III) で示される化合物および/または下記一般式 (IV) で示される環状ジケトン化合物を存在させてもよい。



きる。 $X^3$ はS、 $ScN-R^{30}$ で、 $R^{30}$ は水素または $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を示す。)

(IV)

3-オキソ-5-ヒドロキシ-5-メトキシペンテン酸δ-ラクトン、1,3,5-トリメチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-エチルバルビツール酸、2-メチルジメドン、1,3-インダンジオン、2-メチルインダンジオン、ビス- [5- (1,3-ジメチルバルビツール) ] メタン、1,5-ジフェニル-3- [2- (フェニルチオ) エチル] -2,4-ピロリジンジオン、1-フェニル-3,5-ジケト-4-n-ブチルテトラヒドロピラゾール、2,2-ジメチル-m-ジオキサソ-4,6-ジオン、2,2,5-トリメチル-m-ジオキサソ-4,6-ジオン、などがあげられる。

本発明組成物中には好ましくは熱可塑性高分子量有機重合体結合剤を存在させてもよい。重合体結合剤タイプとしては (i) テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸およびヘキサヒドロテレフタル酸に基づくコポリエステル、(ii) ポリアミド、(iii) ビニリデンクロリド共重合体、(iv) エチレン/ビニルアセテート共重合体、(v) セルロースエーテル、(vi) ポリエチレン、(vii) 合成ゴム、(viii) セルロースエステル、(ix) ポリビニルアセテート/アクリレートおよびポリビニルアセテート/メタクリレート共重合体を含むポリビニルエステル、(x) ポリアクリレートおよびポリα-アルキルアクリレートエステル例えばポリメチルメタクリレートおよびポリエチルメタクリレート、(xi) 4,000~4,000,000の重量平均分子量を有する高分子量エチレンオキシド重合体 (ポリエチレングリコール)、(xii) ポリ塩化ビニルおよびその共重合体、(xiii) ポリビニルアセタール、(xiv) ポリホルムアルデヒド、(xv) ポリウレタン、(xvi) ポリカーボネートおよび(xvii) ポリスチレンがあげられる。

本発明組成物において、特に好ましい光重合性結合剤

としては、未露光重合性コーティングが例えばアルカリ性溶液である主として水性の溶液には可溶性であるが、活性線放射に露光後は比較的それに不溶性となるような光重合性結合剤が好ましい。典型的にはこれらの要求を満足させる重合体はカルボキシル化重合体、例えば遊離カルボン酸基含有ビニル付加重合体である。

メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体などがある。また側鎖にカルボキシル基を有するセルロースや、水酸基を側鎖に含有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどがある。

更に、その他に光重合性組成物を製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、ジ-tert-ブチルカタコール、ベンゾキノン、z-メルカプトベンズイマダゾール、N-ニトロフエニルヒドロキシアミン第一セリウムなどがあげられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物に対して、0.01~5%が好ましい。また必要に応じて、不活性添加物、例えば非重合性可塑剤、染料、顔料および充填剤などは光重合性を著しく阻害しない程度に配合してもよい。

本発明の光重合性組成物の好ましい配合比率を成分(a)であるエチレン性不飽和化合物100重量部に対する重量部で表わすと、成分(b)である鉄アレン錯体および/または有機過酸化物および/または2,4,6-置換トリアジン化合物は0.01~50重量部、特に好ましくは0.1~30重量部、成分(c)であるp-アミノフェニル化合物はそれぞれ0.01~20重量部、特に好ましくは0.1~20重量部、一般式(III)で表わされる化合物または環状ジケトン化合物はそれぞれ0~20重量部、特に好ましくは0.1~20重量部、結合剤は、0~1000重量部、好ましくは0~50重量部である。

なお本発明光重合性組成物は広範囲な種類の基材上にコーティングすることができる。ここで「基材」とはすべての天然または合成支持体、好ましくは可撓性または剛性のフィルムまたはシートの形で存在しうるものを意味している。例えば素材は金属シートまたは箔、合成有機樹脂のシートまたはフィルム、セルロース紙、ファイバーボードその他またはこれらの物質の2種またはそれ以上のものの複合体でありうる。特定の素材としてはアルミナプラスチックアルミニウム、アノード処理アルミニウム、アルミプラスチックポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、静電放電処理ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールをコーティングした紙、交叉結合ポリエステルコーティング紙、ナイロン、ガラス、セルロースアセテートフィルムその他が挙げられる。

特定の素材は一般に関連する適用目的により決定される。例えば印刷回路が製造される場合には、基材はファイバーボード上に銅をコーティングしたプレートでありうる。平版印刷プレートの製造においては、基材はアノード処理アルミニウムでありうる。

本発明において、光重合性組成物の層の厚みは0.1 $\mu$ ~250 $\mu$ であり、好ましくは0.5~50 $\mu$ である。望ましい厚みは用途により決められる。

基板に設けられた光重合性組成物の層の上には、空气中の酸素による重合抑制作用を防止するために、ポリビニルアルコールなどのような酸素遮断性に優れたポリマーよりなる保護層を設けるか、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどのカバーフィルムをラミネートしてもよい。

本発明光重合性組成物は紫外光から可視光の幅広い領域の活性光線に対して高い感度を有する。したがって、光源としては超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、アルコンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザーなどのレーザー、蛍光灯、タングステン灯、及び太陽光などが使用できる。

#### (作 用)

光を吸収し励起された増感剤とラジカル発生剤との間で電子移動が起こることがきっかけとなり、ラジカルが発生する系では、電子移動の効率がラジカル発生剤の効率すなわち重合効率に大きく影響を及ぼす。

本発明の増感剤、すなわち成分(c)で、一般式(II a)および(II b)で表わされる化合物は窒素原子とベンゼン環との結合が固定される為、酸化電位が低いと考えられ、一般式(II c)で表わされる化合物は、ベンゼン環に電子供与性基が結合している為に酸化電位が低いと考えられる。ゆえに、本発明の組成物は、光照射により効率よくラジカルが発生し、硬化する高感度な光重合性組成物である。

#### (実施例)

以下実施例により本発明を具体的に説明するがここに部および%は重量基準である。

実施例1~16、比較例1~4

下引き層を有する100 $\mu$ 厚さの透明なポリエチレンテレフタレートフィルム上に下記組成の感光層塗工液を塗布し、熱風乾燥機にて90℃1分間乾燥し、厚さ3 $\mu$ の塗膜を得た。次いでその上に7%ポリビニルアルコール(完全ケン化、重合度500)の水溶液を塗布し熱風乾燥機で100℃1分間乾燥して厚さ1 $\mu$ のオーバーコート層を設けて、感度テスト片を得た。

#### (感光層塗工液組成)

ポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸)	70/30モル比	52部
テトラエチレングリコールジアクリレート		40
成分(b)(表1~3に示す)		5

成分(c) (BK-1~BK-6に示す) 3  
 成分(d) (一般式(III)で表わされる化合物または環状ジケトン化合物) 3  
 メタノール 200  
 酢酸エチル 80  
 クロロホルム 120  
 上記感度テスト片上にネガフィルムとして

21√2

ステップタブレット (大日本スクリーン社製グレーフィルムスケール) を重ねて、キセノンランプ (ウシオ電機社製UXL-500 D-O) に東芝社製干渉フィルターKL-49と同色ガラスフィルターY-45を組み合わせた光源 (490nm $\Delta$ ) で15cmの距離から5分間露光した後、30°C0.7%炭酸ナトリウム水溶液に10秒間浸漬し、水洗して未硬化部分を除去し乾燥した後、

21√2

ステップタブレットの完全硬化の段数 (ステップ) を調べ、それを表1~表2に示す。また比較例を表3に示す。表1~表3より明らかに本発明の実施例1~16は比較例1~8に比べ490nmの光に対して高感度であることが判る。

表 1

実施例	成分(b)	成分(c)	成分(d)	ステップ
1	( $\eta^6$ -ベンゼン)( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロホスフェート	BK-1	なし	14
2	〃	BK-2	〃	14
3	〃	BK-3	〃	13
4	〃	BK-4	〃	13
5	( $\eta^6$ -ベンゼン)( $\eta^5$ -シアノシクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロホスフェート	BK-1	〃	16
6	〃	BK-2	〃	16
7	〃	BK-3	〃	15
8	〃	BK-4	〃	15

表 2

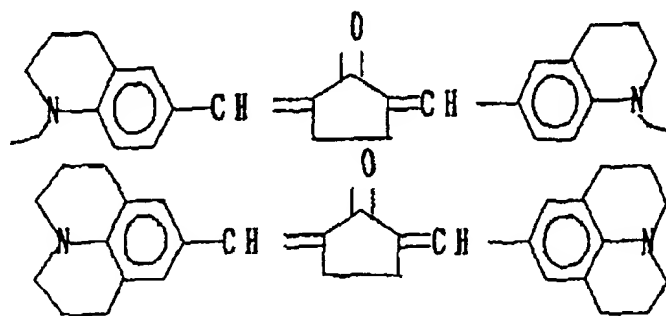
実施例	成分(b)	成分(c)	成分(d)	ステップ
9	( $\eta^6$ -ベンゼン)( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロホスフェート	BK-1	N-フェニルグリシン	18
10	〃	BK-2	〃	17
11	〃	BK-3	〃	16
12	〃	BK-4	〃	16
13	〃	BK-1	2-メチル-1,3-シクロヘキサジオン	19
14	〃	BK-2	〃	19
15	〃	BK-3	〃	18
16	〃	BK-4	〃	17

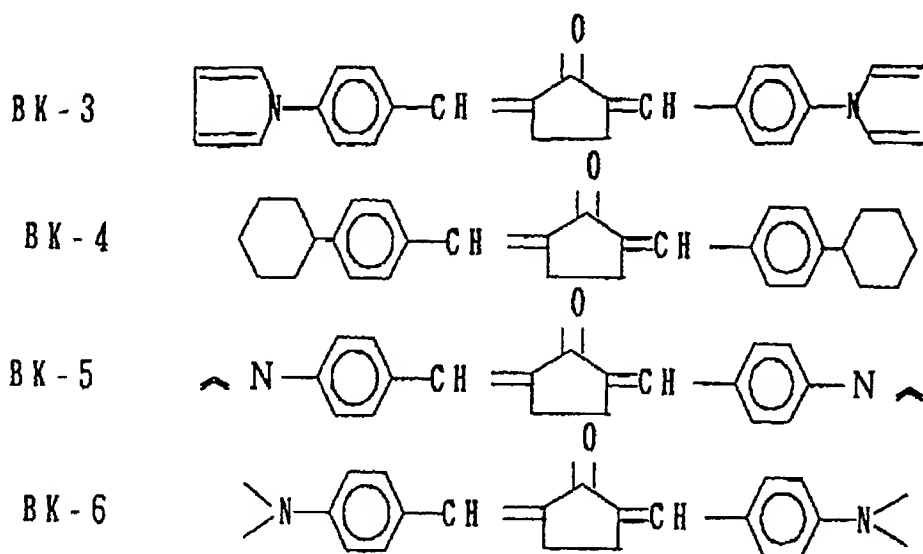
表 3

比較例	成分(b)	成分(c)	成分(d)	ステップ
1	( $\eta^6$ -ベンゼン)( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロホスフェート	BK-5	なし	11
2	〃	BK-6	〃	11
3	〃	なし	N-フェニルグリシン	0
4	〃	なし	〃	0

BK-1

BK-2





## (発明の効果)

本発明の光重合性組成物は、可視光に対して高感度を示すため、低いエネルギーの露光光源を使用することができ、与えられた時間内に多数の原版を露光および現像できる。

また、露光源を原版より遠ざけることができるため、その光線が平行化され、例えば網点画像形成する場合、垂直の側部を有するシャープな網点を形成することができるなど種々の利点を有する。